

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
)  
Yasunori SAKURABAYASHI et al. ) Group Art Unit: Not Assigned  
)  
Serial No.: Not Assigned ) Examiner: Not Assigned  
)  
Filed: October 20, 2003 )  
)  
For: METHODS FOR )  
MANUFACTURING MULTI- )  
WALL CARBON NANOTUBES )

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

**CLAIM FOR PRIORITY**

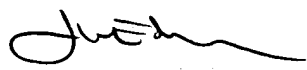
Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants claimed the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 2002-307351, filed October 22, 2002, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is a certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: October 20, 2003

By:   
James W. Edmondson  
Reg. No. 33,921

FINNEGAN  
HENDERSON  
FARABOW  
GARRETT &  
DUNNER LLP

1300 I Street, NW  
Washington, DC 20005  
202.408.4000  
Fax 202.408.4400  
www.finnegan.com

JWE/kas  
Enclosures

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月22日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-307351  
Application Number:

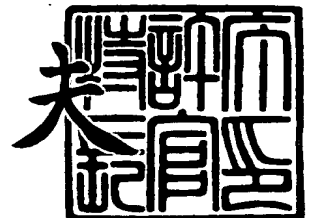
[ST. 10/C]: [JP 2002-307351]

出願人 トヨタ自動車株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3063608

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02-081

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 櫻林 靖哲

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 近藤 拓也

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 山沢 靖

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 鈴木 良尚

【発明者】

【住所又は居所】 フランス国 ツールーズ セダー4 31055 ビー  
ピー4347 ルー ジーン マービング 29

【氏名】 マーク モンチュー

【発明者】

【住所又は居所】 ベルギー国 ザベンテム ビー1930 ホヘウェイ  
33 エー アンド ビー

【氏名】 ル レ 美華子

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社



【代理人】

【識別番号】 110000110

【氏名又は名称】 特許業務法人 快友国際特許事務所

【代表社員】 小玉 秀男

【電話番号】 052-588-3361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008268

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0207541

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多重管カーボンナノチューブ製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フラーレンが連なったフラーレン集合物がカーボンナノチューブに収容されたフラーレン／カーボンナノチューブ複合体を用意する工程と、

その複合体を加熱した状態で電子線照射を行うことにより当該集合物から内管を生成する工程とを包含する多重管カーボンナノチューブ製造方法。

【請求項 2】 前記フラーレンは  $C_{60}$  である請求項 1 に記載の多重管カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 前記複合体を  $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$  まで加熱した状態で電子線を照射する請求項 1 または 2 に記載の多重管カーボンナノチューブ製造方法。

【請求項 4】 前記複合体に、加速電圧  $80 \sim 250\text{ kV}$  の電子線を照射する請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の多重管カーボンナノチューブ製造方法。

【請求項 5】 前記電子線照射時間は 15 分以下である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の多重管カーボンナノチューブ製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カーボンナノチューブに関し、詳しくは、カーボンを主体とする管状体がカーボンナノチューブに内包された多重管カーボンナノチューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 単層および多層のカーボンナノチューブ (CNT) が知られており、各分野において有用な材料となり得るものと期待されている。また、CNT の内部 (チューブ内) に種々の物質を内包させた CNT も検討されている。例えば、下記特許文献 1 および特許文献 2 には、単層 CNT のチューブ内に  $C_{60}$  等のフラーレンが鎖状に連なって内包された構造 (ピーポッド構造ともいわれる。) を有するハイブリッド単層 CNT が開示されている。

ピーポッド構造の CNT に関する先行技術文献情報として以下のものがある。

【0003】

## 【特許文献1】

特開 2002-97009号公報

## 【特許文献2】

特開 2002-97010号公報

## 【非特許文献1】

ブライアン・ダブリュ・スミス (Brian.W.Smith) , デビッド・イー・ルッツィ (David.E.Luzzi) 著, 「ケミカル フィジクス レターズ (Chemical Physics Letters) 」, 第321号, 2000年4月21日, p. 169-174

## 【非特許文献2】

デビッド・イー・ルッツィ (David.E.Luzzi) , ブライアン・ダブリュ・スミス (Brian.W.Smith) 著, 「カーボン (Carbon) 」, 第38号, 2000年, p. 1751-1756

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記非特許文献1 (Brian.W.Smith, David.E.Luzzi, Chemical Physics Letters 321(2000)169-174) には、ピーポッド構造を有する単層CNT (以下、単にピーポッドともいう。) を1100℃程度以上の高温に24時間程度保持すると、内包されたC<sub>60</sub>が融合 (fusion) して、入れ子になった (nested) チューブが生成することが知られている。

しかし、このように1000℃を超える温度で12時間以上という長時間をかけてピーポッドを処理する方法では、入れ子になったチューブの生産性が低い。また、この方法ではピーポッドの全体にほぼ同程度の熱エネルギーが与えられるので、ピーポッドの一部範囲のみで (すなわち位置選択的に) C<sub>60</sub>を融合させるような加工を行うことはできない。

## 【0005】

一方、上記非特許文献2 (David E. Luzzi, Brian W. Smith, Carbon 38(2000)1751-1756) には、ピーポッドに加速エネルギー100keV程度の電子線を15分程度照射すると、内包されたC<sub>60</sub>が融合してカプセルが生じることが報告されている。

しかし、このような電子線照射により生成したカプセルはC<sub>60</sub>の融合の進行が

不十分である。そのため欠陥（構造の乱れ等）が比較的多い。C<sub>60</sub>の融合をさらに進行させるために電子線の照射時間を延ばすことも考えられるが、上記報告にも記載されているように、従来の条件で加速エネルギー100keV程度の電子線の照射を継続する（例えば5分以上照射する）と、ピーポッドの外管を構成するCNTに損傷（構造破壊）がみられるようになる。電子線の照射時間が長くなると外管の損傷の程度がさらに大きくなる傾向にある。また、照射時間を延ばすと製造効率やエネルギー効率が低下するため製造コストが増大する。

#### 【0006】

そこで、本発明の一つの目的は、欠陥の少ない多重管（典型的には二重管）構造のナノチューブを効率よく得ることのできる多重管CNTの製造方法を提供することである。本発明の他の一つの目的は、CNTに内包されたフラーレン集合物から位置選択的に内管を生成させることのできる多重管CNTの製造方法を提供することである。関連する一つの目的は、所定の（特に小径の）内管を内包する多重管CNTおよびその製造方法を提供することである。関連する他の一つの目的は、外管の内部に複数の内管が直列に収容された多重管CNTを提供することである。さらに、そのような多重管CNTを構成する内管の平均長さを制御可能な製造方法を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段、作用および効果】 本発明者は、CNTに収容されたフラーレン集合物から内管を生成する工程において、熱エネルギーと電子線照射によるエネルギーとを併せて供給することにより上記課題を解決できることを見出した。

#### 【0008】

本発明は、多重管（典型的には二重管（double-tube））CNTの製造方法に関する。その製造方法は、フラーレンが連なったフラーレン集合物がCNT（外管）に収容されたフラーレン／カーボンナノチューブ複合体（以下、「CNT複合体」ともいう。）を用意する工程と、そのCNT複合体を加熱した状態で電子線照射を行うことによりフラーレン集合物から内管を生成する工程とを包含する。

**【0009】**

この製造方法では、フラーレン集合物から内管を生成する工程において、CNT複合体に対し、熱エネルギーに加えて電子線によるエネルギーを供給する。これにより、実質的に熱エネルギーのみを供給する場合に比べて（例えば、1000℃以上の高温下に12時間以上保持するという従来の高温処理条件に比べて）、より低い温度域で、かつ短時間でフラーレン集合物から内管を形成させ得る。また、CNT複合体を加熱した状態で電子線を照射するので、室温（典型的には20～25℃）で電子線を照射する場合に比べて、電子線照射により生じたダメージの回復が促進される。このことによって、欠陥の少ない多重管CNTを効率よく製造し得る。

なお、多重管CNT（外管および／または内管）の有する欠陥の多少は、例えば、50万倍の透過型電子顕微鏡による観察結果から判断することができる。また、内管生成の有無やその程度についても、同様に50万倍の透過型電子顕微鏡観察等により判断することができる。欠陥の少ない多重管CNTでは、かかる観察条件において、その壁面が凹凸の少ない線状として観察される。

**【0010】**

CNT複合体の外壁（外管）を構成するCNTは、通常は実質的に単層のCNTである。また、そのフラーレン集合物から生成した内管は、典型的には単層のグラファイトを主体に構成されている。本発明の方法により製造される多重管CNTの典型例は、その少なくとも一部範囲に、外管を構成する単層グラファイトと内管を構成する単層グラファイトとが重なった多重構造の壁面（マルチウォール）を有する多重管CNTである。特に限定するものではないが、このようなマルチウォールを構成する壁面の間隔（外管の内側表面と内管の外側表面との間隔）は、周方向の平均値として、例えば0.05～1nm程度とすることができ、0.2～0.6nm程度であることが好ましい。あるいは、外管の壁面と内管の壁面が実質的に隙間なく積層していてもよい。

**【0011】**

フラーレン集合物から内管を生成させる工程は、以下の条件：

- (1). 100～500℃の温度下で電子線を照射する；



(2). 加速電圧 80 ～ 250 kV の電子線を照射する；

の少なくとも一つを満たすように実施することが好ましい。かかる条件で上記工程を実施することにより、欠陥の少ない多重管 CNT を効率よく製造することができる。上記 (1). および (2). の双方を満たすように上記工程を実施することによりさらに好ましい結果が得られる。

#### 【0012】

フラーレン集合物から内管を生成する工程において電子線を照射する時間は 15 分以下とすることができる。本発明の製造方法によると、所定の温度域でフラーレン集合物に電子線を照射するので、このように短時間の電子線照射によって内管を生成させる（マルチウォール化を進行させる）場合にも欠陥の少ない多重管 CNT を得ることができる。

#### 【0013】

本発明に用いられる CNT 複合体としては、CNT（典型的には単層 CNT）のチューブ内に C<sub>60</sub> を主体に構成されたフラーレン集合物を備えるものが好ましい。このような CNT 複合体は製造または入手しやすい。また、フラーレン集合物を構成するフラーレンの形状の対称性が高いので、このフラーレン集合物から形状の均一性（直径等）の高い内管を容易に生成させることができる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している内容以外の技術的事項であって本発明の実施に必要な事項は、従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている技術内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

#### 【0015】

本発明の製造方法に使用する CNT 複合体は、CNT（典型的には単層 CNT）と、その CNT のチューブ内に収容（充填）された複数のフラーレンとを含んで構成されている。これら複数のフラーレンは、CNT のチューブ内で鎖状に連なってフラーレン集合物を構成している。ここで「連なって」とは、複数のフラーレンが近接して並んでいることをいい、それらのフラーレン同士が物理的に接

触している場合に限定されない。

#### 【0016】

ピーポッド構造を構成するフラーレン集合物としては、実質的にC<sub>60</sub>から構成されたものが代表的である。本発明の製造方法においても、実質的にC<sub>60</sub>から構成されたフラーレン集合物を有するCNT複合体が好ましく用いられる。本発明の方法は、C<sub>60</sub>以外のフラーレン（例えばC<sub>70</sub>、C<sub>82</sub>等）を含んで構成されたフラーレン集合物を有するCNT複合体を用いた多重管CNTの製造にも適用することができる。このようなフラーレン集合物としては、C<sub>60</sub>とC<sub>70</sub>とを含むフラーレンから構成されたフラーレン集合物、C<sub>60</sub>以外のフラーレン（例えばC<sub>70</sub>）を主体とするフラーレン集合物等が例示される。また、このようなフラーレン集合物を構成するフラーレンの一部または全部が、その内部（殻内）に炭素以外の物質（金属原子等）を内包したフラーレンであってもよい。

なお、両末端の閉じたCNTを一種のフラーレンとみることもできるが、本明細書中で「フラーレン」とは、球状もしくはほぼ球状のフラーレンを指すものとする。C<sub>100</sub>以下のフラーレンが好ましい。

#### 【0017】

一本のCNTの内部にある複数のフラーレンは、通常はそれらの大部分（典型的にはほぼ全部）が一つに連なって、一連のフラーレン集合物を構成する傾向にある。また、それら複数のフラーレンが一本のCNT中で二つ以上に分かれて連なって（二連以上のフラーレン集合物を構成して）いてもよい。あるいは、そのCNTの内部にフラーレン集合物とは離れて収容された（独立した）フラーレンがあってもよい。一本のCNTに二連以上のフラーレン集合物が収容されている場合、それらのフラーレン集合物は、CNTの軸方向に位置をずらして（直列に）収容されてもよく、径方向に位置をずらして（並列に）収容されてもよい。

#### 【0018】

このような構造のCNT複合体は、例えば以下のようにして作製することができる。

すなわち、まずチューブ内が空の単層CNTを用意する。この単層CNTとしては、従来公知のアーク放電法、パルスレーザ蒸着法、熱分解法等により得られ

たもの等を特に限定なく用いることができる。

その単層CNTの末端（先端）を開口させる。例えば、酸化雰囲気中で加熱する（燃焼処理）、硝酸等の酸化性を有する酸を作用させる（酸処理）等の酸化処理を施すことによって、単層CNTの末端を選択的に開口させることができる。

#### 【0019】

末端の開口した単層CNTとフラーレンとを所定の条件で共存させる。これにより、単層CNTのチューブ内にフラーレンを挿入（充填）する。例えば、末端の開口した単層CNTとフラーレンとを350～600℃（好ましくは400～500℃）の温度で1時間以上（典型的には1～48時間）共存させるとよい。チューブ内に収容されたフラーレンは、通常は連なってフラーレン集合物を構成する。このようにしてCNT複合体が作製される。あるいは、電子線照射等により末端および／または壁面にダメージを与えた単層CNTをフラーレンと共存させることによってCNT複合体を得ることができる。

#### 【0020】

CNT複合体を構成する単層CNT（外管）は、その直径が概ね0.8～2nmの範囲にあることが好ましい。このようなサイズの単層CNTは製造または入手が容易である。直径が概ね1～1.8nmの範囲にある単層CNTが特に好ましい。この場合には、単層CNTの内部にフラーレン（特にC<sub>60</sub>）が充填されやすいので、CNT複合体の作製が容易である。また、後述する電子線照射工程において欠陥の少ない内管を生成しやすい。なお、ここでCNTの「直径」とは、CNTの壁面の厚みの中央部分についての値をいう。かかる直径は、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定することができる。

#### 【0021】

本発明の製造方法では、CNT複合体を加熱した状態で電子線を照射する。このように「加熱した状態」で電子線照射を行うと、室温で電子線を照射した場合に比べて、電子線から受けたダメージ（欠陥）の回復が促進され得る。これにより、電子線照射による外管の損傷を抑え（補修し）つつ、フラーレン集合物から内管を生成させる反応を促進させて、欠陥の少ない多重管CNTを効率よく製造することができる。熱エネルギーと電子線によるエネルギーとを同時に供給する

ことにより、CNT複合体を単に（電子線を照射することなく）加熱した状態に保持する場合に比べて、フラーレン集合体からの内管の生成が明らかに促進される。その結果、熱エネルギーおよび電子線によるエネルギーのいずれか一方のみを供給した場合に比べて、より低い温度域で、かつ／またはより短時間で、欠陥の少ない多重管CNTを製造することができる。

#### 【0022】

電子線照射時の温度（加熱の程度）は、常温を超える温度であって、例えば60～1000℃の範囲とすることができ、好ましくは80～700℃、より好ましくは100～500℃の範囲である。電子線照射時の温度が上記範囲よりも高すぎる（例えば、1000℃を超える高温域である）と、この高温によって、電子線照射により生じたダメージを回復させる効果よりもカーボンを拡散させる効果のほうが過剰に大きく発現することがある。その結果、上記温度範囲で電子線を照射した場合に比べて多重管CNTの製造効率が低くなりがちである。また、電子線照射時の温度を過剰に高くすることはエネルギー効率の点からも好ましくない。一方、電子線照射時の温度が上記範囲よりも低すぎると、内管の生成速度が低下したり、電子線照射により生じたダメージ（欠陥）を回復させる効果が少なくなったりする場合がある。

#### 【0023】

CNT複合体に照射する電子線の加速電圧は、例えば80kV以上（典型的には80～250kV）とすることができ、100kV以上（典型的には100～225kV）とすることが好ましい。特に好ましい加速電圧は100～200kVの範囲である。加速電圧が低すぎると、フラーレン集合体から内管を生成させる効果が少なくなる。一方、加速電圧が高すぎると、電子線照射により与えられるダメージが、加熱した状態で照射することによるダメージ回復促進効果を超えて大きくなる虞がある。

CNT複合体への電子線の照射量は、例えば10～2000C/cm<sup>2</sup>/minの範囲とすることができ、好ましい範囲は50～1000C/cm<sup>2</sup>/min、より好ましい範囲は100～500C/cm<sup>2</sup>/minである。かかる照射量で、例えば5秒～2時間程度の電子線照射を行うとよい。好ましい照射時間は15秒～1時間の範囲

であり、より好ましい範囲は30秒～30分である。

#### 【0024】

CNT複合体に電子線を照射する装置としては、例えば、日本電子製の機種名「JEM-2010」等を用いことができる。

なお、一般に電子線照射装置から得られる線量はDは次式(1)で表される。

$$D = K \times I / V \quad \dots (1)$$

ここで、Dは線量(kGy)、Iは全電子電流(A)、Vは処理速度(m/min)、Kは装置に依存する定数である。電子線の照射条件としては、この式(1)等を用いて、装置間で相互に適宜換算した条件を用いることができる。

#### 【0025】

本発明の製造方法では、熱エネルギーと電子線によるエネルギーとをバランスよく供給することにより、それらのエネルギーの相乗効果によって、多重管CNTの製造効率およびその品質(欠陥の少なさ、形状の均一性等)を顕著に向上させることができる。そのような好ましいエネルギー供給条件の組み合わせとしては、電子線照射時の温度がほぼ80～700℃(より好ましくはほぼ200～500℃)の範囲であり、かつ、照射する電子線の電子線の加速電圧がほぼ80～250kV(より好ましくはほぼ100～200kV)の範囲である組み合わせが例示される。このような温度条件および照射条件の組み合わせによると、1時間以下(より好ましい条件では30分以下、さらに好ましい条件では15分以下、典型的には約3～10分)の電子線照射によって、欠陥の少ない多重管CNTを生成させることができる。すなわち、1000℃を超える温度で12時間以上(例えば1100℃で24時間)という従来の加熱処理方法に比べて著しく低温かつ短時間で、欠陥の少ない多重管CNTを製造することができる。

#### 【0026】

CNT複合体は、少なくとも電子線の照射時には加熱された状態(例えば、上述した好ましい温度域まで加熱された状態)にある。電子線照射を開始する前からCNT複合体を加熱した状態に(典型的には、電子線を照射するときと同程度の温度に)保持しておくことが好ましい。例えば、電子線の照射を開始する1分以上(好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上前)前から、電子線照射

時の温度として予定されている温度にCNT複合体を保持（予備加熱）しておくことができる。このような予備加熱を行うことによって、安定して効率よく多重管CNTを製造する（内管を生成させる）ことができる。また、電子線の照射を終了した後に、生成した多重管CNTを照射時と同程度の温度域に5分以上（好ましくは10分以上）保持（後加熱）しておくことが好ましい。このような後加熱を行うことによって、さらに欠陥の少ない多重管CNTを得ることができる。

#### 【0027】

本発明の好ましい実施態様では、チューブ内にフラーレンを導入してCNT複合体を生成する工程と、そのCNT複合体に電子線を照射して内管を生成する工程とを同程度の温度条件下で行うことができる。例えば、末端を開口させた単層CNTとフラーレン（典型的には、主としてC<sub>60</sub>から構成されているフラーレン）とを350～600℃程度の温度域で共存させることによりCNT複合体を生成させる。その後、得られたCNT複合体を引き続き同温度域（350～600℃程度）に保持したまま、そのCNT複合体に電子線を照射して、CNT複合体を構成するフラーレン集合物から内管を生成させることができる。かかる態様によると、CNT複合体を生成させる工程と、そのCNT複合体に内管を生じさせる工程との間で、温度の調整を行う時間や手間を省略あるいは軽減することができる。したがって多重管CNTの製造効率がよい。

#### 【0028】

本発明は、単層CNT（外管）のチューブ内に単層のグラファイトを主体に構成された内管が収容（配置）された二重管構造のCNTを製造する方法として好適である。このような二重管CNTにおいて、一本の単層CNT（外管）に収容されている内管の本数は一本でも二本以上でもよい。一本の外管の内部（チューブ内）に二本以上の内管が収容されている場合、それらの内管は外管内部において典型的には直列に配置している。あるいは、内管の一部または全部が並列に配置していてもよい。多重管CNTのうち内管を有する範囲は、外管のほぼ全長に亘っていてもよく、外管の長さのうち一部範囲（一箇所または二箇所以上）であってもよい。内管を有しない範囲では、外管の内部にフラーレンが（フラーレン集合物を構成して、あるいは独立したフラーレンとして）充填されていてもよく

、炭素原子以外の物質（金属原子など）が充填されていてもよく、なにも充填されていなくてもよい。

#### 【0029】

多重管CNTを構成する内管の一端および他端は、それぞれ閉じていてもよく開口していてもよい。本発明の製造方法によると、フラーレン集合物から、通常はまず両端が閉じた形状の内管が生成する。その後、内管の端部に集中的に電子線を照射する等の手段により、その内管の一端または両端を開口させることも可能である。ここで、内管の端部を開口させるための電子線の照射は、常温で行ってもよく、加熱した状態で行ってもよい。あるいは、CNTの先端を開口させる場合と同様の酸化処理を行う等の方法によって内管の端部を開口させてもよい。

本発明の製造方法を応用すれば、フラーレン集合物から生成した内管（第一の内管）の一端または両端を開口させた後、この第一の内管の内部にフラーレンを充填してフラーレン集合物（内管内フラーレン集合物）を構成させ、このように第一の内管に内管内フラーレン集合物が収容された多重管CNTを加熱した状態でこの多重管CNTに電子線を照射することにより、第一の内管の内部において内管内フラーレン集合物から第二の内管を生成させ得る。かかる方法によると、外管、第一の内管および第二の内管が入れ子になった（三重の壁面を有する）多重管CNTを製造することが可能である。

#### 【0030】

本発明の方法では、CNT複合体を加熱した状態で電子線を照射することによりフラーレン集合物から内管を生成させる。このとき、熱エネルギーに比べて電子線のエネルギーはその供給範囲（照射範囲）を限定しやすいことを利用して、CNT複合体に収容されたフラーレン集合体の任意の箇所で、位置選択的に内管を生成させることができる。その位置選択性の程度は電子線の照射面積によって調節可能である。例えば、直径約20nm以下の範囲内で集中的に内管の生成（マルチウォール化）を促進することができ、さらに照射面積を絞ることによって、内管を生成させる範囲を例えば直径約10nm（典型的には直径2～6nm）以下の範囲内とすることができる。このように位置選択的に内管を生成させる場合には、電子線を照射すべき温度にCNT複合体をあらかじめ保持しておき、その後に

電子線照射を開始することが特に好ましい。

なお、CNT複合体に熱エネルギーを供給することにより（電子線を照射することなく）内管を生成させる従来の方法によっては、フラーレン集合物から位置選択的に内管を生成させることはできない。

#### 【0031】

本発明の方法によると、例えば、直径約1.2～1.7nmの単層CNTのチューブ内にC<sub>60</sub>を主体とするフラーレン集合物が収容されたCNT複合体を使用し、このCNT複合体を加熱した状態で電子線を照射することによって、例えば、直径約1.2～1.7nmの単層CNT（外管）の内部に直径約0.3～0.7nmの内管が収容された二重管CNTを製造することができる。CNT複合体への電子線照射条件としては、このCNT複合体がほぼ80～700℃（より好ましくはほぼ100～500℃）まで加熱された状態で、加速電圧はほぼ80～250kV（より好ましくはほぼ100～200kV）の電子線をほぼ3～15分間照射する、という条件を好ましく採用することができる。このとき好ましい電子線の照射量は概ね100～500C/cm<sup>2</sup>/minの範囲である。また、このとき好ましい電子線密度は概ね1～8×10<sup>-11</sup>A/cm<sup>2</sup>（より好ましくは概ね3～5×10<sup>-11</sup>A/cm<sup>2</sup>）の範囲である。

#### 【0032】

本発明によると、外管としての単層CNT（典型的には、直径約1.2～1.7nmの単層CNT）の内部に直径約0.4nm以下（典型的には、直径約0.3～0.4nm）の内管が収容された二重管CNTを提供することが可能である。このように小さな直径の内管を備える二重管CNTは、上述した本発明の製造方法において、CNT複合体がほぼ350～500℃（より好ましくはほぼ400～500℃）まで加熱された状態で、加速電圧はほぼ80～150kV（より好ましくはほぼ100～130kV）の電子線を照射することにより好適に生成され得る。このとき、電子線の照射時間はほぼ3～10分間とすることが好ましい。

#### 【0033】

また、本発明によると、外管としての単層CNT（典型的には、直径約1.2～1.7nmの単層CNT）の内部に、比較的短い複数の内管が直列に（すなわち



、外管の長手方向に列をなして) 收容された形状の多重管CNT (典型的には二重管CNT) を提供することが可能である。

例えば、好ましい一つの条件では、それらの内管の長さの平均値が約3～3.5 nmである多重管CNTを提供することができる。これは、各内管が凡そ3～5個のC<sub>60</sub>から形成された場合の長さに相当する。このとき、個々の内管の長さは概ね2.9～4 nmの範囲にあることが好ましい。

他の好ましい条件では、それらの内管の長さの平均値が約1.8～2.2 nmである多重管CNTを提供することができる。これは、各内管が凡そ2～3個のC<sub>60</sub>から形成された場合の長さに相当する。このとき、個々の内管の長さは概ね1.4～2.5 nmの範囲にあることが好ましい。

さらに他の好ましい条件では、それらの内管の長さの平均値が約1.0～1.4 nmである多重管CNTを提供することができる。これは、各内管が凡そ1～2個のC<sub>60</sub>から形成された場合の長さに相当する。このとき、個々の内管の長さは概ね0.5～1.5 nmの範囲にあることが好ましい。

#### 【0034】

このように比較的短い複数の内管が直列に收容された形状の二重管CNTは、上述した本発明の製造方法において、CNT複合体がほぼ70～250℃ (より好ましくはほぼ100～200℃) まで加熱された状態で、加速電圧ほぼ80～150 kV (より好ましくは100～130 kV) の電子線を照射することにより好適に生成され得る。このときの電子線密度は0.5～5×10<sup>-11</sup> A/cm (より好ましくは1～3×10<sup>-11</sup> A/cm) の範囲とすることが好ましい。生成する内管の平均長さは、電子線の照射時間等によってを制御し得る。他の条件がほぼ同じであれば、照射時間を長くするにつれて、生成する内管の平均長さが大きくなる (個々の内管の生成に用いられるC<sub>60</sub>の数がより多くなる) 傾向にある。

#### 【0035】

【実施例】 以下、本発明に関するいくつかの実験例を説明するが、本発明をかかる実験例に示すものに限定することを意図したものではない。

#### 【0036】

<実験例1 ; CNT複合体の作製>

平均直径約 1.5 nm の単層 CNT 複合体に酸処理を施してその先端を開口させた。先端を開口させた単層 CNT と C<sub>60</sub> とを混合し、真空中（減圧度； $1.0 \times 10^{-3}$  Pa）にて 450℃ に 24 時間保持した。その結果物を透過型電子顕微鏡（TEM）にて 50 万倍で観察したところ、図 1（a）に示す TEM 写真のように、単層 CNT の内部に C<sub>60</sub> が充填されていた。それらの C<sub>60</sub> は連なってフラーレン集合物を構成していた。このようにして、C<sub>60</sub> を主体とするフラーレン集合物が CNT に収容された CNT 複合体を作製した。

なお、図 1（b）は、図 1（a）に示す TEM 写真に表れている構造を判りやすく説明するために、その TEM 写真の一部にその構造を示す白線を記入したものである。図 1（a）および図 1（b）において楕円状の白線で囲まれている部分は同じ範囲である。

#### 【0037】

##### <実験例 2；CNT 複合体の加熱処理（1）>

実験例 1 により作製した CNT 複合体を、上記減圧度の真空中にて 400℃ に 1 時間保持した。この加熱処理物を上記条件の TEM で観察した。その結果、図 2（a）に示す TEM 写真のように、フラーレン集合物からの内管の生成はみられなかった。すなわち、400℃×1 時間の処理（電子線照射を伴わない）によっては多重管 CNT を得ることができなかった。

なお、図 2（b）は、図 1（b）と同様に、図 2（a）に示す TEM 写真に対し、その TEM 写真に表れている構造を示す白線を記入したものである。

#### 【0038】

##### <実験例 3；CNT 複合体の加熱処理（2）>

実験例 1 により作製した CNT 複合体を、温度を 450℃ とした点以外は実験例 2 と同様の条件で加熱処理し、同様に TEM による観察を行った。その結果、図 3（a）に示す TEM 写真のように、フラーレン集合物からの内管の生成はみられなかった。すなわち、450℃×1 時間の処理（電子線照射を伴わない）によっては多重管 CNT を得ることができなかった。

なお、図 3（b）は、図 1（b）と同様に、図 3（a）に示す TEM 写真に対し、その TEM 写真に表れている構造を示す白線を記入したものである。

## 【0039】

## &lt;実験例4；CNT複合体の加熱・電子線照射処理（1）&gt;

実験例1により作製したCNT複合体を、上記減圧度（ $1.0 \times 10^{-3}$ Pa）の真空中にて400℃に1時間保持（予備加熱）した後、同条件（温度および減圧度）にて加速電圧約120kVの電子線を約5分間照射した（電子線の照射量；約200～250C/cm<sup>2</sup>/min）。電子線の照射範囲は直径約20nmの円形状とした。このときの電子線密度は約3～5×10<sup>-11</sup>A/cm<sup>2</sup>（ここでは約4×10<sup>-11</sup>A/cm<sup>2</sup>）である。この加熱・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察した。その結果、図4（a）に示すTEM写真のように、CNT（外管）に内管が収容された構造の二重管CNTが形成されていることが判った。この二重管CNTの外管の直径は約1.3nmであり、内管の直径は約0.34nmであった。また、図4（a）から判るように、この二重管CNTの外管および内管には目立った欠陥（顕著な凹凸等）はみられなかった。すなわち、本実験例によると、400℃で約5分間の電子線照射処理（加速電圧；120kV）を施すことによって、欠陥の少ない二重管CNTを得ることができた。

なお、図4（b）は、図1（b）と同様に、図4（a）に示すTEM写真に対し、そのTEM写真に表れている構造を示す白線を記入したものである。

また、本実験例ならびに後述する実験例5～12および実験例14～16において、電子線を照射する装置としては、日本電子製の機種名「JEM-2010」を用いた。

## 【0040】

## &lt;実験例5；CNT複合体の加熱・電子線照射処理（2）&gt;

実験例1により作製したCNT複合体を、上記減圧度の真空中にて450℃に1時間保持（予備加熱）した後、同条件で実験例4と同様に加速電圧約120kVの電子線を約5分間照射した。この加熱・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察した。その結果、図5（a）に示すTEM写真のように、CNT（外管）に内管が収容された構造の二重管CNTが形成されていることが判った。この二重管CNTの外管の直径は約1.49nmであり、内管の直径は約0.37nmであった。また、図5（a）から判るように、この二重管CNTの外管および内管に

は目立った欠陥はみられなかった。すなわち、本実験例によると、450℃で約5分間の電子線照射処理（加速電圧；120kV）を施すことによって、欠陥の少ない二重管CNTを得ることができた。

なお、図5（b）は、図1（b）と同様に、図5（a）に示すTEM写真に対し、そのTEM写真に表れている構造を示す白線を記入したものである。

#### 【0041】

##### <実験例6；CNT複合体の加熱・電子線照射処理（3）>

実験例1により作製したCNT複合体を、上記減圧度の真空中にて200℃に1時間保持（予備加熱）した後、同条件で加速電圧約120kVの電子線を約10分間照射した。電子線の照射範囲は直径約20nmの円形状とした。この加熱・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察したところ、図4（a）に示したものと同様の構造を有する二重管CNTが形成されていることが確認された。この二重管CNTの外管および内管には目立った欠陥はみられなかった。すなわち、本実験例によると、200℃で約10分間の電子線照射処理（加速電圧；120kV）を施すことによって、欠陥の少ない二重管CNTを得ることができた。

#### 【0042】

##### <実験例7；CNT複合体の加熱・電子線照射処理（4）>

実験例1により作製したCNT複合体に対し、電子線の加速電圧を200kVとし、電子線の照射量を約130～200C/cm<sup>2</sup>/minの範囲とし、照射時間を2.5分間とした点以外は実験例4と同様にして加熱・電子線照射処理を行った。TEM観察の結果、本実験例のように400℃で約2.5分間の電子線照射処理（加速電圧；200kV）を施すことによっても、図4（a）に示したものと同様の構造を有する二重管CNTが形成されることが確認された。

#### 【0043】

##### <実験例8；CNT複合体の加熱・電子線照射処理（5）>

実験例1により作製したCNT複合体に対し、電子線照射時の温度を200℃とし、電子線の加速電圧を200kVとし、電子線の照射量を約130～200C/cm<sup>2</sup>/minの範囲とした点以外は実験例4と同様にして加熱・電子線照射処理を行った。TEM観察の結果、本実験例のように200℃で約5分間の電子線照射

処理（加速電圧；200kV）を施すことによっても、図4（a）に示したものと同様の構造を有する二重管CNTが形成されることが確認された。

#### 【0044】

##### <実験例9；CNT複合体の室温・電子線照射処理>

実験例1により作製したCNT複合体に対し、上記減圧度の真空中で、室温（約25℃）にて加速電圧約120kVの電子線量を約5分間照射した（電子線の照射量；約200～250C/cm<sup>2</sup>/min）。電子線の照射範囲は直径約20nmの円形状とした。この室温・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察したところ、図6（a）に示すように、CNT（外管）に收容されたC<sub>60</sub>の一部が融合していた。しかしその融合物は、壁面に顕著な凹凸がみられることから判るように、欠陥の多いものであった。また、外管の壁面にも顕著な凹凸が生じており、電子線照射により大きなダメージを受けていることが判る。

なお、図6（b）は、図1（b）と同様に、図6（a）に示すTEM写真に対し、そのTEM写真に表れている構造を示す白線を記入したものである。

#### 【0045】

実験例2～9について、その実験条件および内管生成の有無を表1にまとめて示す。この表1に示すように、約200～450℃の温度下で加速電圧約120～200KVの電子線を約2.5～10分間照射した実験例4～8では、いずれも欠陥の少ない二重管CNTを形成することができた。

#### 【0046】

【表 1】

表 1

	加速電圧 (KV)	照射時間 (min)	温度 (°C)	加熱時間 (hr)	内管生成 の有無
実験例2	—	—	400	1	×
実験例3	—	—	450	1	×
実験例4	120	5	400	1	○
実験例5	120	5	450	1	○
実験例6	120	10	200	1	○
実験例7	200	2.5	400	1	○
実験例8	200	5	200	1	○
実験例9	120	5	r.t.	—	×(欠陥多)

電子線密度:  $3 \sim 5 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ 

## 【0047】

## &lt;実験例10; CNT複合体の加熱・電子線照射処理(6)&gt;

実験例1により作製したCNT複合体に対し、電子線照射時の温度を200℃とし、照射時間を約12分間とした点以外は実験例4と同様にして加熱・電子線照射処理を行った。この加熱・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察したところ、外管の直径が約1.5nm、内管の直径が約0.48nmの二重管CNTが形成されていた。外管および内管に目立った欠陥はみられなかった。

## 【0048】

## &lt;実験例11; CNT複合体の加熱・電子線照射処理(7)&gt;

実験例1により作製したCNT複合体に対し、電子線の加速電圧を200kVとし、電子線照射時の温度を200℃とし、照射時間を約7分間とした点以外は実験例4と同様にして加熱・電子線照射処理を行った。この加熱・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察したところ、外管の直径が約1.5nm、内管の直径が約0.52nmの二重管CNTが形成されていた。外管および内管に目立った欠陥はみられなかった。

## 【0049】

## &lt;実験例12; CNT複合体の加熱・電子線照射処理(8)&gt;

実験例1により作製したCNT複合体に対し、電子線の加速電圧を200kVとし、照射時間を約3分間とした点以外は実験例4と同様にして加熱・電子線照射

処理を行った。この加熱・電子線照射処理物を上記条件のTEMで観察したところ、外管の直径が約1.5nm、内管の直径が約0.54nmの二重管CNTが形成されていた。外管および内管に目立った欠陥はみられなかった。

### 【0050】

#### <実験例13；CNT複合体の加熱処理（3）>

実験例1により作製したCNT複合体を、上記減圧度の真空中にて1200℃に12時間保持した。この加熱処理物を上記条件のTEMで観察した。その結果、外管の直径が約1.5nm、内管の直径が約0.60nmの二重管CNTが形成されていることが判った。

### 【0051】

実験例10～13および前述した実験例4，5について、その実験条件ならびに内管および外管の直径を表2にまとめて示す。この表2に示すように、1000℃以上の高温（ここでは1200℃）に長時間（ここでは12時間）加熱することによって得られた実験例13の二重管CNTに比べて、約400～450℃の温度下で、加速電圧ほぼ100～130kV（ここでは120KV）の電子線を3～10分間（ここでは5分間）することによって得られた実験例4および実験例5の二重管CNTでは、その内管の直径が約0.4nm以下と明らかに小さかった。このように小径のCNTは、電荷の集中が起こりやすいことから、電子放出源として有用なものとなり得る。

### 【0052】

#### 【表2】

表 2

	加速電圧 (KV)	照射時間 (min)	温度 (℃)	加熱時間 (hr)	内管直径 (nm)	外管直径 (nm)
実験例10	120	12	200	1	0.48	1.5
実験例4	120	5	400	1	0.34	1.3
実験例5	120	5	450	1	0.37	1.5
実験例11	200	7	200	1	0.52	1.5
実験例12	200	3	400	1	0.54	1.5
実験例13	—	—	1200	12	0.60	1.5

電子線密度:  $3 \sim 5 \times 10^{-11} \text{A/cm}^2$

### 【0053】

## &lt;実験例 14 ; CNT 複合体の加熱・電子線照射処理 (9) &gt;

実験例 1 により作製した CNT 複合体を、上記減圧度の真空中にて 190℃に 1 時間保持 (予備加熱) した後、同条件 (温度および減圧度) にて加速電圧約 120 kV の電子線を約 2 分間照射した。電子線の照射範囲は直径約 200 nm の円形状とした。このときの電子線密度は約  $1 \sim 3 \times 10^{-11} \text{A/cm}^2$  (ここでは約  $2 \times 10^{-11} \text{A/cm}^2$ ) である。この加熱・電子線照射処理物を上記条件の TEM で観察したところ、外管の内部に複数の内管が直列に収容された構造の二重管 CNT が形成されていた。個々の内管の長さは概ね 1 ~ 1.4 nm の範囲にあり、それらの平均長さは約 1.3 nm であった。この内管の長さは、CNT 複合体を構成する CNT 集合体のうち隣接した 1 ~ 2 個の  $\text{C}_{60}$  毎にそれぞれ内管が形成された場合の長さにはほぼ相当する。

【0054】

## &lt;実験例 15 ; CNT 複合体の加熱・電子線照射処理 (10) &gt;

電子線の照射時間を約 5 分間とした点以外は実験例 14 と同様にして加熱・電子線照射処理を行った。この加熱・電子線照射処理物を上記条件の TEM で観察したところ、外管の内部に複数の内管が直列に収容された構造の二重管 CNT が形成されていた。個々の内管の長さは概ね 1.8 ~ 2.2 nm の範囲にあり、それらの平均長さは約 2.1 nm であった。この内管の長さは、CNT 複合体を構成する CNT 集合体のうち隣接した 2 ~ 3 個の  $\text{C}_{60}$  毎にそれぞれ内管が形成された場合の長さにはほぼ相当する。

【0055】

## &lt;実験例 16 ; CNT 複合体の加熱・電子線照射処理 (11) &gt;

電子線の照射時間を約 12 分間とした点以外は実験例 14 と同様にして加熱・電子線照射処理を行った。この加熱・電子線照射処理物を上記条件の TEM で観察したところ、外管の内部に複数の内管が直列に収容された構造の二重管 CNT が形成されていた。個々の内管の長さは概ね 2.9 ~ 4 nm の範囲にあり、それらの平均長さは約 3.4 nm であった。この内管の長さは、CNT 複合体を構成する CNT 集合体のうち隣接した 3 ~ 5 個の  $\text{C}_{60}$  毎にそれぞれ内管が形成された場合の長さにはほぼ相当する。



## 【0056】

実験例14～16について、その実験条件ならびに内管の平均長さを表3にまとめて示す。この表3に示すように、電子線の照射時間を調節することによって、生成する内管の平均長さを制御することができた。

## 【0057】

【表3】

表 3				
	加速電圧 (KV)	照射時間 (min)	温度 (°C)	内管長さ (nm)
実験例14	120	2	190	1.3
実験例15	120	5	190	2.1
実験例16	120	12	190	3.4

電子線密度:  $2 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$

## 【0058】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1(a)は実験例1により作製したCNT複合体を示すTEM写真(倍率; 50万倍)であり、図1(b)はそのTEM写真に表れている構造を説明する図である。

【図2】 図2(a)はCNT複合体を実験例2により処理して得られた結果物を示すTEM写真(倍率; 50万倍)であり、図2(b)はそのTEM写真に表れている構造を説明する図である。

【図3】 図3(a)はCNT複合体を実験例3により処理して得られた結果物

を示すTEM写真（倍率；50万倍）であり、図3（b）はそのTEM写真に表れている構造を説明する図である。

【図4】 図4（a）は実験例4により得られた多重管CNTを示すTEM写真（倍率；50万倍）であり、図4（b）はそのTEM写真に表れている構造を説明する図である。

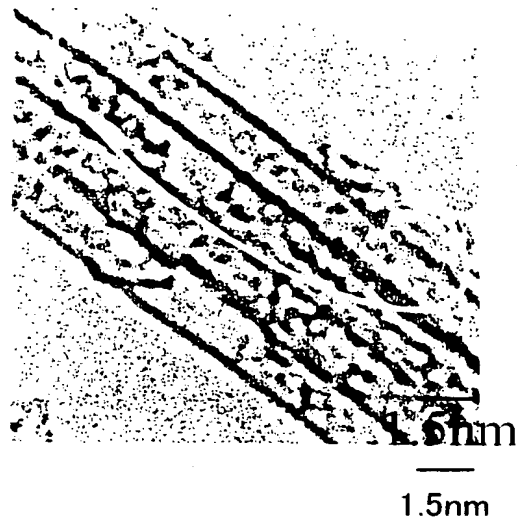
【図5】 図5（a）は実験例5により得られた多重管CNTを示すTEM写真（倍率；50万倍）であり、図5（b）はそのTEM写真に表れている構造を説明する図である。

【図6】 図6（a）はCNT複合体を実験例9により処理して得られた結果物を示すTEM写真（倍率；50万倍）であり、図6（b）はそのTEM写真に表れている構造を説明する図である。

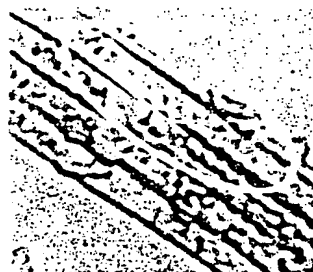
【書類名】 図面

【図 1】

(a)

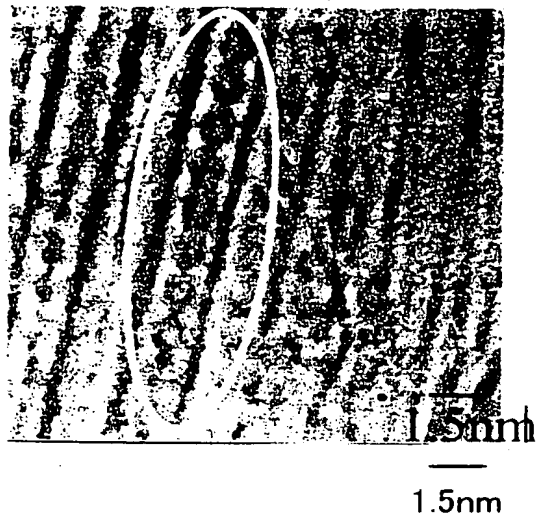


(b)

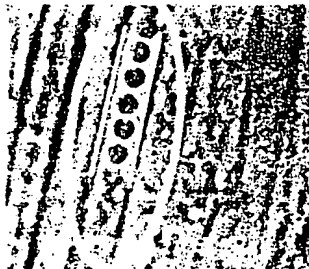


【図 2】

(a)



(b)



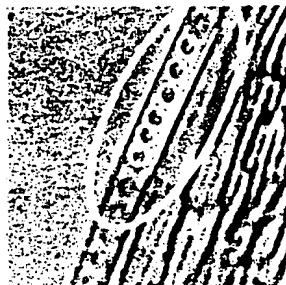
【図 3】

(a)



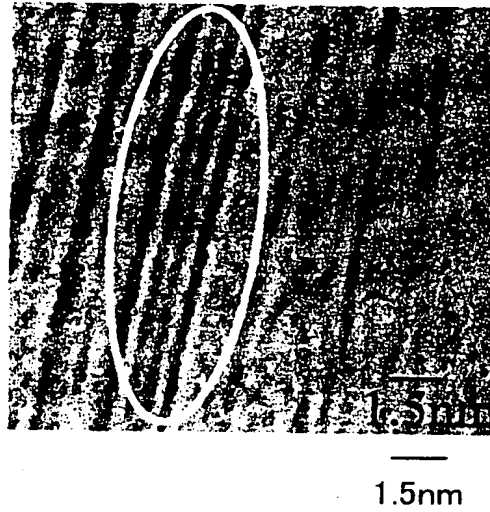
1.5nm

(b)



【図 4】

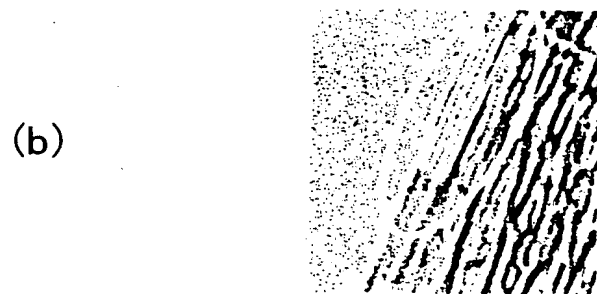
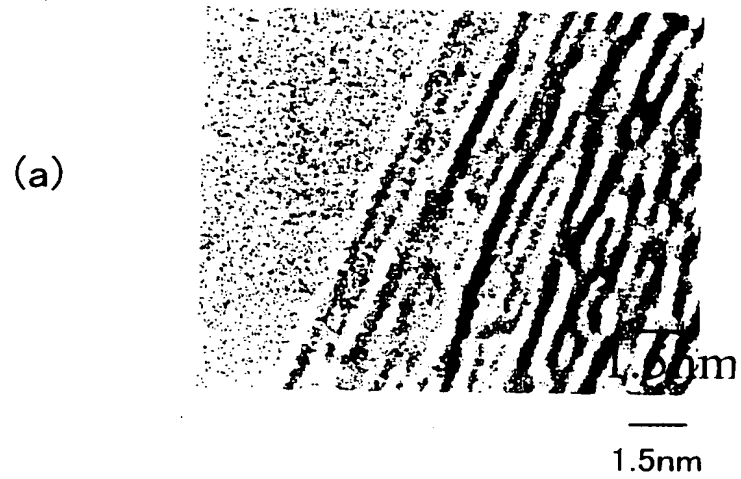
(a)



(b)

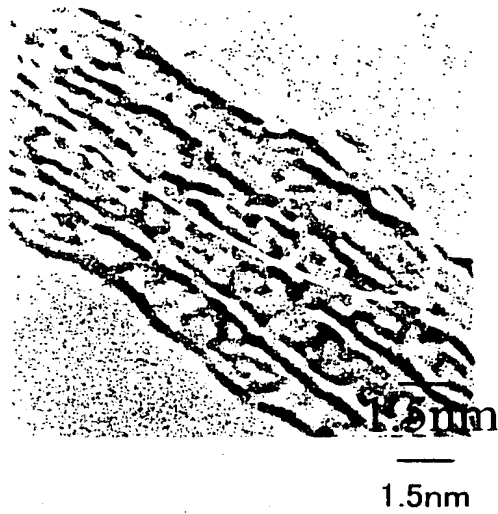


【図 5】



【図 6】

(a)



(b)





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カーボンナノチューブ（CNT）の内部に内管が形成された構造を有する多重管（二重管等）CNTを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 フラーレンが連なったフルーレン集合物が単層CNTに収容されたフルーレン／CNT複合体を用意する。その複合体を加熱した状態で電子線照射を行うことにより当該集合物から内管を生成させる。100～500℃の温度で、加速電圧80～250kVの電子線を照射することが好ましい。本発明の製造方法によると、フルーレン／CNT複合体を単に高温条件下に保持する（電子線照射を行わない）場合に比べて、低温かつ短時間で欠陥の少ない多重管CNTを製造することができる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 7 3 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社